

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063511

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

C08G 69/08

C08J 3/24

(21)Application number : 11-242011

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 06.02.1998

(72)Inventor : IRISATO YOSHIHIRO
TAMAYA HIROAKI

(30)Priority

Priority number : 09024986 Priority date : 07.02.1997 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF CROSSLINKED POLYAMINO ACID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a crosslinked polyamino acid capable of affording a biodegradable flaky water-absorbing resin composition exhibiting high water absorptivity, high rate of water absorption in particular by reaction of a polyamino acid with a specific crosslinking agent.

SOLUTION: This crosslinked polyamino acid is obtained by reaction of (A) a polyamino acid with (B) a crosslinking agent, at least one kind selected from among polyepoxy compounds, polyols, polythiols, polyisocyanates, polyaziridines and polyvalent metals. Examples of this crosslinked polyamino acid include crosslinked polyaspartic acid, crosslinked polyglutamic acid, crosslinked polylysine, and respective copolymers of these polymers with other amino acids. It is preferable that this crosslinked polyamino acid is insoluble to water and/or physiological saline, and the water absorption of this crosslinked polyamino acid is 10-2,000 times its own weight for distilled water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063511

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

C08G 69/08
C08J 3/24

(21)Application number : 11-242011

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 06.02.1998

(72)Inventor : IRISATO YOSHIHIRO
TAMAYA HIROAKI

(30)Priority

Priority number : 09024986 Priority date : 07.02.1997 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF CROSSLINKED POLYAMINO ACID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a crosslinked polyamino acid capable of affording a biodegradable flaky water-absorbing resin composition exhibiting high water absorptivity, high rate of water absorption in particular by reaction of a polyamino acid with a specific crosslinking agent.

SOLUTION: This crosslinked polyamino acid is obtained by reaction of (A) a polyamino acid with (B) a crosslinking agent, at least one kind selected from among polyepoxy compounds, polyols, polythiols, polyisocyanates, polyaziridines and polyvalent metals. Examples of this crosslinked polyamino acid include crosslinked polyaspartic acid, crosslinked polyglutamic acid, crosslinked polylysine, and respective copolymers of these polymers with other amino acids. It is preferable that this crosslinked polyamino acid is insoluble to water and/or physiological saline, and the water absorption of this crosslinked polyamino acid is 10-2,000 times its own weight for distilled water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-63511
(P2000-63511A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 G 69/08		C 0 8 G 69/08	
C 0 8 J 3/24	C F G	C 0 8 J 3/24	C F G Z

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-242011
 (62) 分割の表示 特願平10-25984の分割
 (22) 出願日 平成10年2月6日 (1998.2.6)
 (31) 優先権主張番号 特願平9-24986
 (32) 優先日 平成9年2月7日 (1997.2.7)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887
 三井化学株式会社
 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
 (72) 発明者 入里 義広
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
 化学株式会社内
 (72) 発明者 玉谷 弘明
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
 化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 架橋ポリアミノ酸の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高吸水性樹脂を提供すること。

【解決手段】 架橋ポリアミノ酸重合体を含有してなる吸水性樹脂。

【効果】 紙オムツ用、農・園芸用等に使用される吸水体として、生分解性を有し、優れた吸水能、特に吸水速度が速い、高吸水性の吸水性樹脂が得られるようになった。生分解性を有し、優れた吸水能、特に優れた吸水速度を示す、吸水性樹脂及びそれらからなる複合体を提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアミノ酸と架橋剤を反応させる架橋ポリアミノ酸の製造方法であって、前記架橋剤が、ポリエポキシ化合物、ポリオール、ポリチオール、ポリイソシアナート、ポリアジリジン、及び、多価金属からなる群より選択された少なくとも一種を含むものであることを特徴とする、架橋ポリアミノ酸の製造方法。

【請求項 2】 ポリアミノ酸と架橋剤を反応させる架橋ポリアミノ酸の製造方法であって、前記架橋剤が、ポリエポキシ化合物を含むものであることを特徴とする、請求項 1 に記載した架橋ポリアミノ酸の製造方法。 10

【請求項 3】 架橋剤と反応させる対象であるポリアミノ酸が、未架橋ポリアミノ酸である、請求項 1 又 2 に記載した架橋ポリアミノ酸の製造方法。

【請求項 4】 架橋剤と反応させる対象であるポリアミノ酸が、架橋ポリアミノ酸である、請求項 1 又は 2 に記載した架橋ポリアミノ酸の製造方法。

【請求項 5】 ポリアミノ酸が、酸性ポリアミノ酸である、請求項 1 乃至 4 の何れかに記載した、架橋ポリアミノ酸の製造方法。 20

【請求項 6】 ポリアミノ酸が、ポリアスパラギン酸である、請求項 1 乃至 4 の何れかに記載した、架橋ポリアミノ酸の製造方法。

【請求項 7】 ポリアミノ酸が、ポリグルタミン酸である、請求項 1 乃至 4 の何れかに記載した、架橋ポリアミノ酸の製造方法。

【請求項 8】 得られる架橋ポリアミノ酸が、繰り返し単位の少なくとも一部に、酸性アミノ酸残基を有するものである、請求項 1 乃至 7 の何れかに記載した、架橋ポリアミノ酸の製造方法。 30

【請求項 9】 酸性アミノ酸残基が、アスパラギン酸残基である、請求項 8 に記載した、架橋ポリアミノ酸重合体の製造方法。

【請求項 10】 得られる架橋ポリアミノ酸が、水、及び／又は、生理食塩水に対して、不溶性である、請求項 1 乃至 9 の何れかに記載した、架橋ポリアミノ酸の製造方法。

【請求項 11】 得られる架橋ポリアミノ酸の蒸留水に対する吸水量が、10～2000 倍である、請求項 1 乃至 10 の何れかに記載した、架橋ポリアミノ酸の製造方法。 40

【請求項 12】 請求項 1 乃至 11 の何れかに記載した製造方法により得られた、架橋ポリアミノ酸。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は生分解性を有する吸水性樹脂及びそれらからなる複合体及びそれらの製造方法に関する。さらに詳しくは、優れた吸水性を有し、成形性に優れ、廃棄時には容易に分解しやすい吸水性樹脂及びそれらからなる複合体及びそれらの製造方法に関す 50

る。

【0002】

【従来の技術】〔吸水性樹脂の技術的背景〕吸水性樹脂は、自重の数十倍から数千倍の水を吸収できる樹脂であり、生理用品、紙おむつ、母乳パット、使い捨て雑巾等の衛生用品、創傷保護用ドレッシング材、医療用アンダーパット、パップ剤等の医療用品、ペット用シート、携帯用トイレ、ゲル芳香剤、ゲル消臭剤、吸汗性繊維、使い捨てカイロ等の生活用品、シャンプー、セット用ジェル剤、保湿剤等のトイレタリー用品、農・園芸用の保水材、切り花の延命剤、フローラルフォーム（切り花の固定化材）、育苗用苗床、水耕栽培、植生シート、種子テープ、流体播種、結露防止用農業用シート等の農・園芸用品、食品用トレー用鮮度保持材、ドリップ吸収性シート等の食品包装材、保冷材、生鮮野菜運搬用吸水性シート等の運搬用資材、結露防止用建築材料、土木・建築用のシーリング材、シールド工法の逸泥防止剤、コンクリート混和剤、ガスケット・パッキング等の土木建築資材、光ファイバー等の電子機器のシール材、通信ケーブル用止水材、インクジェット用記録紙等の電気機器関連資材、汚泥の凝固剤、ガソリン、油類の脱水、水分除去剤等の水処理剤、捺染用のり、水膨潤性玩具、人工雪等の幅広い分野に使用されている。また、その薬品徐放性を利用して、徐放性肥料、徐放性農薬、徐放性薬剤等の用途にも期待されている。さらにその親水性を利用して湿度調整材、電荷保持性を利用して帯電防止剤等への使用も期待される。

【0003】〔吸水性樹脂に関する先行技術〕このような用途に使用されている吸水性樹脂としては、例えば、架橋ポリアクリル酸部分中和物（特開昭 5 5 - 8 4 3 0 4 号、米国特許 4 6 2 5 0 0 1 号）、澱粉-アクリロニトリル共重合体の部分加水分解物（特開昭 4 6 - 4 3 9 9 5 号）、澱粉-アクリル酸グラフト共重合体（特開昭 5 1 - 1 2 5 4 6 8 号）、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体の加水分解物（特開昭 5 2 - 1 4 6 8 9 号）、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とアクリル酸の共重合架橋物（欧州特許 0 0 6 8 1 8 9 号）、カチオン性モノマーの架橋体（米国特許 4 9 0 6 7 1 7 号）、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体（米国特許 4 3 8 9 5 1 3 号）などが知られている。

【0004】ところが、これらの吸水性樹脂組成物は分解性を有しないため、使用後の廃棄が問題である。現状としては、これらの吸水性樹脂は、廃棄時には焼却処理する方法と埋め立てする方法が行われているが、焼却炉で処理する方法では、焼却時に発生する熱による炉材の損傷のほかに、地球の温暖化や酸性雨の原因となることが指摘されている。また、埋め立て処理する方法では、プラスチックは容積がかさばる、腐らないため地盤が安定しない等の問題があるうえ、埋め立てに適した場所が

なくなってきたことが大きな問題となっている。

【0005】すなわち、これらの樹脂は分解性に乏しく、水中や土壌中では半永久的に存在するので、廃棄物処理における環境保全を考えると非常に重大な問題である。例えば紙おむつ、生理用品等の衛生材料に代表される使い捨て用途の樹脂の場合、それをリサイクルすれば多大な費用がかかり、焼却するにも大量であるため地球環境への負荷が大きい。また農・園芸用保水材として架橋ポリアクリル酸樹脂を使用した場合、土壌中で Ca^{2+} 等の多価イオンとコンプレックスを形成し、不溶性の層を形成すると報告されている（松本ら、高分子、42巻、8月号、1993年）。しかし、このような層はそのもの自体の毒性は低いと言われているが、自然界には全くないものであり、長期に渡るそれら樹脂の土中への蓄積による生態系への影響は不明であり、十分に調べる必要があり、その使用には慎重な態度が望まれる。同様に非イオン性の樹脂の場合、コンプレックスは形成しないが、非分解性のため土壌中で蓄積する恐れがあり、その自然界への影響は疑わしい。

【0006】さらに、これらの重合系の樹脂は、人間の肌等に対して毒性の強いモノマーを使用しており、重合後の製品からこれを除去するために多くの検討がなされているが、完全に除くことは困難である。特に工業的規模での製造ではより困難となることが予想される。〔生分解性を有する吸水性樹脂の技術的背景〕一方、近年、「地球にやさしい素材」として生分解性ポリマーが注目されており、これを吸水性樹脂として使用することも提案されている。このような用途に使用されている生分解性を有する吸水性樹脂としては、例えばポリエチレンオキシド架橋体（特開平6-157795号等）、ポリビニルアルコール架橋体、カルボキシメチルセルロース架橋体（米国特許4650716号）、アルギン酸架橋体、澱粉架橋体、ポリアミノ酸架橋体などが知られている。この中でポリエチレンオキシド架橋体、ポリビニルアルコール架橋体は吸水量が小さく、特に生鮮食品の鮮度保持材、生理用品、紙おむつ、使い捨て雑巾、ペーパータオルなどの高い吸水能が要求される製品の素材として使用する場合、有用でない。また、これらの化合物は特殊な菌のみしか、生分解することができないので、一般的な条件では生分解性は遅かったり、もしくは全く分解しなかったりする。さらに分子量が大きくなると極端に分解性が低下する。また、カルボキシメチルセルロース架橋体、アルギン酸架橋体、デンプン架橋体等の糖類架橋体は、その分子内に強固な水素結合を多く含むために、分子間、ポリマー間の相互作用が強く、そのため分子鎖が広く開くことができず、吸水能は高くない。

【0007】〔ポリアミノ酸経系吸水性樹脂の技術的背景〕一方、ポリアミノ酸を架橋して得られる樹脂は生分解性を有するために地球環境にやさしく、また生体内に吸収されても酵素作用により消化吸収され、しかも生体

内での抗原性を示さず、分解生成物も生物の皮膚や粘膜に対して炎症性が低いことが明らかにされているので、人に対してもやさしい素材である。このような樹脂の記載例として、ポリ- γ -グルタミン酸に γ 線を照射して高吸水能を有する樹脂を製造する方法が記載されている（岡岡ら、高分子論文集、50巻10号、755頁（1993年））。しかし、工業的な観点からは、この技術に用いる60Co照射設備は、放射能の遮断を行うためには大がかりな設備が必要であり、その管理にも十分な配慮が必要であるため現実的ではない。また出発物質であるポリグルタミン酸が高価であることも問題点である。また、酸性アミノ酸を架橋させてハイドロゲルを得る方法が報告されている（Akamatsuら、米国特許第3948863号；特公昭52-41309号、岩月ら、特開平5-279416号）。さらに架橋アミノ酸樹脂を吸水性ポリマーに用いる報告がされている（Sikesら、特表平6-506244号；米国特許第5247068及び同第5284936号、鈴木ら、特開平7-309943号、原田ら、特開平8-59820号）。しかし、いずれの報告の場合も、これらの樹脂は吸水能が十分でなく、実用的ではなかった。そこで本発明者らは特開平7-224163号にて塩水吸水能の高い吸水性樹脂について開示した。この技術は極めて有意義なものであるが、吸水性樹脂のさらなる高性能化が要望されていた。特に、衛生材料等に使用する際、排出された体液に対して、速い吸水速度の吸水性樹脂に対する要望が強い。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記のような従来の問題点を解決し、生分解性を有し、優れた吸水能、特に優れた吸水速度を示す、薄片状の吸水性樹脂樹脂組成物及びそれらからなる複合体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、生分解性を有する架橋ポリアミノ酸に優れた吸水能、特に優れた吸水速度を発現できることを見出した。即ち、本発明は、以下の

〔1〕～〔12〕に記載した事項により特定される。

【0010】〔1〕 ポリアミノ酸と架橋剤を反応させる架橋ポリアミノ酸の製造方法であって、前記架橋剤が、ポリエポキシ化合物、ポリオール、ポリチオール、ポリイソシアナート、ポリアジリジン、及び、多価金属からなる群より選択された少なくとも一種を含むものであることを特徴とする、架橋ポリアミノ酸の製造方法。

【0011】〔2〕 ポリアミノ酸と架橋剤を反応させる架橋ポリアミノ酸の製造方法であって、前記架橋剤が、ポリエポキシ化合物を含むものであることを特徴とする、〔1〕に記載した架橋ポリアミノ酸の製造方法。

【0012】〔3〕 架橋剤と反応させる対象であるポリアミノ酸が、未架橋ポリアミノ酸である、〔1〕又

【2】に記載した架橋ポリアミノ酸の製造方法。

【0013】【4】 架橋剤と反応させる対象であるポリアミノ酸が、架橋ポリアミノ酸である、【1】又は【2】に記載した架橋ポリアミノ酸の製造方法。

【0014】【5】 ポリアミノ酸が、酸性ポリアミノ酸である、【1】乃至【4】の何れかに記載した、架橋ポリアミノ酸の製造方法。

【0015】【6】 ポリアミノ酸が、ポリアスパラギン酸である、【1】乃至【4】の何れかに記載した、架橋ポリアミノ酸の製造方法。

【0016】【7】 ポリアミノ酸が、ポリグルタミン酸である、【1】乃至【4】の何れかに記載した、架橋ポリアミノ酸の製造方法。

【0017】【8】 得られる架橋ポリアミノ酸が、繰り返し単位の少なくとも一部に、酸性アミノ酸残基を有するものである、【1】乃至【7】の何れかに記載した、架橋ポリアミノ酸の製造方法。

【0018】【9】 酸性アミノ酸残基が、アスパラギン酸残基である、【8】に記載した、架橋ポリアミノ酸重合体の製造方法。

【0019】【10】 得られる架橋ポリアミノ酸が、水、及び／又は、生理食塩水に対して、不溶性である、【1】乃至【9】の何れかに記載した、架橋ポリアミノ酸の製造方法。

【0020】【11】 得られる架橋ポリアミノ酸の蒸留水に対する吸水量が、10～2000倍である、

【1】乃至【10】の何れかに記載した、架橋ポリアミノ酸の製造方法。

【0021】【12】 【1】乃至【11】の何れかに記載した製造方法により得られた、架橋ポリアミノ酸。

【0022】

【0023】

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明について更に詳細に説明する。

(1) 薄片状の吸水性樹脂及びそれらからなる複合体
本発明において吸水性樹脂の特徴は、架橋ポリアミノ酸系樹脂を従来の粒状ではなく、薄片状にすることにある、そうすることで吸水速度の著しい向上が見られる。本発明にて薄片状とは、その大きさとして、一辺が3cm以下の不連続体と呼び、連続的な構造である、フィルム、シートとは区別する。薄片状の例としては、特に限定されないが、鱗片状、雲母状、平板状、フレーク状、スケール状等が挙げられる。薄片の形状は、特に限定されないが、円形状、楕円状、多角形状、不定形状、ハート型、レンズ状等が挙げられるが、これら以外の形をしていても構わない。さらに、フラットなタイプでも、平板ではなく3次元的な薄片でも構わない。また、必要に応じて穴やひびをいれてもよく、その表面に段差や凹凸等を設けてもよい。薄片の厚さは、特に限定されない

が、0.01μm～1mmが好ましく、0.1μm～0.5mmが特に好ましい。薄いほうが、吸水速度は速くなるが、割れやすくなる。薄片の片面の面積は、特に限定されないが、0.01～9cm²が好ましく、0.1～5cm²が好ましい。本発明の薄片状の吸水性樹脂が、粒状の吸水性樹脂に比べて、吸水速度が速い理由は不明であるが、本発明者らが考えるには、粒状の吸水性樹脂がまご現象や、ゲル・ブロッキングを起こすのに対して、薄片状の吸水性樹脂が起こしにくいいため、結果として速い吸水速度を示すと推測する。しかし、以上の推論の真偽は、本出願の請求内容に何ら関係ないものである。また、本発明の薄片状の吸水性樹脂は、その表面を加工してもよい。また、本発明で使用される吸水性樹脂は単独でも、他の素材との組み合わせによる複合体でも構わない。複合体の構造は特に限定されないが、例えば、バルブ、不織布等にはさみ、サンドイッチ構造にする方法、樹脂シート、フィルムを支持体として多層構造とする方法、樹脂シートにキャストし、二層構造とする方法等がある。

【0025】(2) 薄片状の形状を有する吸水性樹脂
本発明の吸水性樹脂は、架橋ポリアミノ酸である。架橋ポリアミノ酸については特に限定されないが、一般的には、架橋ポリアスパラギン酸、架橋ポリグルタミン酸、架橋ポリリジン及びこれらのポリマーと他のアミノ酸とのコポリマーがある。この中で高い吸水性を有する架橋ポリアスパラギン酸、架橋ポリグルタミン酸が好ましく、さらに工業的生産に適した架橋ポリアスパラギン酸が特に好ましい。共重合体としてのアミノ酸成分の具体例としては、例えば、20種類の必須アミノ酸、L-オルニチン、一連のα-アミノ酸、β-アラニン、γ-アミノ酪酸、中性アミノ酸、酸性アミノ酸、酸性アミノ酸のω-エステル、塩基性アミノ酸、塩基性アミノ酸のN置換体、アスパラギン酸-L-フェニルアラニン2量体(アスパルテム)等のアミノ酸及びアミノ酸誘導体、L-システイン酸等のアミノスルホン酸等を挙げることができる。α-アミノ酸は、光学活性体(L体、D体)であっても、ラセミ体であってもよい。また、架橋ポリアミノ酸重合体は他の単量体成分を含む共重合体であってもよい。共重合体の単量体成分の例としては、アミノカルボン酸、アミノスルホン酸、アミノホスホン酸、ヒドロキシカルボン酸、メルカプトカルボン酸、メルカプトスルホン酸、メルカプトホスホン酸等が挙げられる。また、多価アミン、多価アルコール、多価チオール、多価カルボン酸、多価スルホン酸、多価ホスホン酸、多価ヒドラジン化合物、多価カルバモイル化合物、多価スルホンアミド化合物、多価ホスホンアミド化合物、多価エポキシ化合物、多価イソシアナート化合物、多価イソチオシアナート化合物、多価アジリジン化合物、多価カーバメイト化合物、多価カルバミン酸化合物、多価オキサゾリン化合物、多価反応性不飽和結合化合物、多価金属

等が挙げられる。共重合体である場合は、ブロック・コポリマーであっても、ランダム・コポリマーであっても構わない。また、グラフトであっても構わない。これらの中で、高い吸水性を有するポリアスバラギン酸を基本骨格とした重合体が好ましい。架橋酸性ポリアミノ酸系樹脂の場合、その側鎖構造については単純にイミド環を開環した構造でカルボキシル基を持つ基であるが、他の置換基を導入しても構わない。例えば、リジン等のアミノ酸残基、カルボキシル基を有する炭化水素基、スルホン酸基、カチオンを有するペンダント基等がある。

【0026】また、カルボキシル基、もしくは側鎖基は、ポリマー主鎖のアミド結合に対して、アスバラギン酸残基の場合は、 α 位に置換されていても、 β 位に置換されていても構わない。カルボキシル基の場合は、水素原子が結合した形でも、塩を構成しても構わない。カルボキシル基の対イオンとしては、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等がある。本発明に使用される重合体は架橋体であり、酸性ポリアミノ酸の場合、そのポリマー基本骨格と架橋部分の結合部分は、アミド結合、エステル結合、チオエステル結合である。

【0027】これらの架橋部分及び側鎖部分は、無置換でも、置換していてもよい。置換基としては、炭素原子数1から18の分岐していてもよいアルキル基、炭素原子数3から8のシクロアルキル基、アラルキル基、置換していてもよいフェニル基、置換していてもよいナフチル基、炭素原子数1から18の分岐していてもよいアルコキシ基、アラルキルオキシ基、フェニルチオ基、炭素原子数1から18の分岐していてもよいアルキルチオ基、炭素原子数1から18の分岐していてもよいアルキルアミノ基、炭素原子数1から18の分岐していてもよいジアルキルアミノ基、炭素原子数1から18の分岐していてもよいトリアルキルアンモニウム基、水酸基、アミノ基、メルカプト基、スルホニル基、スルホン酸基、ホスホン酸基及びこれらの塩、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基等が挙げられる。これらの架橋ポリアミノ酸重合体の含有量は特に限定されないが、組成物全体に対して10～100重量%が好ましく、50～100重量%が特に好ましい。ここで使用される架橋ポリアミノ酸は特開平7-224163号、高分子論文集、50巻10号、755頁(1993年)、米国特許第3948863号；特公昭52-41309号、特開平5-279416号、特表平6-506244号；米国特許第5247068及び同第5284936号、特開平7-309943号にて記載の方法にて容易に製造できる。本発明に使用される吸水性樹脂は必要により、架橋ポリアミノ酸重合体以外の吸水性樹脂を混合して用いても良い。また必要により、食塩、コロイダルシリカ、ホワイトカーボン、超微粒子状シリカ、酸化チタン粉末等の無機化合物、キレート剤等の有機化合物を添加しても構わない。さらに可塑剤、酸化剤、酸化防

止剤、還元剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、殺菌剤、防カビ剤、肥料、香料、消臭剤、顔料等を混合しても構わない。

【0028】(3) 薄片状の吸水性樹脂の可塑剤

本発明の薄片状の吸水性樹脂は、場合によっては可塑剤を添加することができる。本発明に使用される可塑剤としては、各種の親水性化合物が使用できる。その目的は、薄片状の吸水性樹脂に柔軟性を付与することにある。本発明に使用される可塑剤としては特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、シュウ酸、こはく酸、アジピン酸、マロン酸、グルタル酸、フマル酸、マレイン酸、クエン酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、アセトンジカルボン酸等のカルボン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、リグニンスルホン酸等のスルホン酸、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のグリコール類、ポリビニルアルコール、部分加水分解ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン等の水溶性合成ポリマー、エタノールアミン等のアミノアルコール、エリトロール、エリトルロール、エリトルトル、トレオース、 β -アラビノース、キシロース、 α -キシロース、2-デオキシリボース、 α -リキソース、リブローズ、リボース、アラビトール、リビトール、 α -アルトロース、 β -アルトロース、 β -アロース、イドース、 α -ガラクトース、 β -ガラクトース、 α -キノボース、 α -グルコース、 β -グルコース、グロース、ジギタロース、ジキトキソース、シマロース、ソルボース、タガトース、 α -タロース、 α -フコース、ブシコース、 β -フルクトース、 α -マンノース、 α -ラムノース、イノシトール、ガラクトチトール、ケルシトール、グルシトール、マンニトール、イズロン酸、ガラクトタル酸、 α -ガラクトツロン酸、グルカル酸、 β -グルクロン酸、グルコン酸、グルロン酸、2-デオキシグルコン酸、マンヌロン酸-6、3-ラクトン、エチル= β -フルクトフラシノイド、メチル= α -ガラクトピラノシド、メチル= β -ガラクトピラノシド、メチル= α -グルコピラシノイド、メチル= β -グルコピラノシド、メチル= α -フルクトフラシノイド、メチル= α -マンノピラシノイド、メチル= β -マンノピラシノイド、N-アセチル- α -ガラクトサミン、N-アセチル- α -グルコサミン、N-アセチル-マンノサミン、 α -ガラクトサミン塩酸塩、 α -グルコサミン、 α -マンノサミン塩酸塩、ムラミン酸、 α -ヘブトース、 β -ヘブトース、ヘブツロース、ヘブチトール、オクチトール、オクツロース、ノイラミン酸、ノヌ

ロース、ソルビトール、ペンタエリスリトール等の単糖類、アガロース、アロラクトール、イソマルトール、キシロビオース、ゲンチオビオース、コージビオース、コンドロシン、スクロース、セロビオース、ソホロース、 β -ツラノース、 α 、 α -トレハロース、ニゲロース、ヒアロピウロン酸、 β -マルトース、 α -メリビオース、 α -ラクトース、ラミナリビオース、ルチノース等の二糖類、 β -ゲンチアノース、スタキオース、セトリオース、プランテオース、マルトトリオース、 α -メレジトース、ラクト-N-テトラオース、ラフィノース等の三糖類、アガロース、アミロース、アミロペクチン、アラバン、アラビノガラクトタン、アルギン酸、イヌリン、カードラン、ガラクトタン、キシラン、キチン、グルコマンナン、コンドロイチン、コンドロイチン-4-硫酸塩、コンドロイチン-6-硫酸塩、デキストリン、デキストラン、ヒアルロン酸、プルラン、ペクナン酸、マンナン、リケナン、レバン、キトサン、キトサン-コハク酸変性物、デンプン、カチオン化デンプン、セルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、アセチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、硝酸セルロース、酢酸セルロース、カチオン化セルロース等の多糖類、20種類の必須アミノ酸、L-オルニチン、一連の α -アミノ酸、 β -アラニン、 γ -アミノ酪酸、中性アミノ酸、酸性アミノ酸、酸性アミノ酸の ω -エステル、塩基性アミノ酸、塩基性アミノ酸のN置換体、アスパラギン酸-L-フェニルアラニン2量体(アスパルテム)等のアミノ酸及びアミノ酸誘導体、L-システイン酸等のアミノスルホン酸、アデニン、アデノシン、アデノシン-3'-リン酸、イノシン、ウラシル、ウリジン、オロト酸、キサンチン、キサントシン、グアニン、グアノシン、シチジン、シトシン、ジヒドロウラシル、チミジン、デオキシアデノシン、デオキシウリジン、デオキシグアニン、デオキシシチジン、ヒポキサンチン、プソイドウリジン等の核酸及びその誘導体、ホスファチジン酸、ホスファチジルグリセリン、ホスファチジルイノシトール、ホスファチジルエタノールアミン、ホスファチジルコリン、ホスファチジルセリン、ビスホスファチジン酸、スフィンゴミエリン等のリン脂質、アスコルビン酸、イノシトール、コリン、チアミン塩酸塩、ニコチン酸、ニコチンアミド、パントテン酸、ピリドキシン塩酸塩、ピリドキサール塩酸塩、ピリドキサミン二塩酸塩、シアノコバラミン、グルタチオン、補酵素A、補酵素B12、チアミンピロリン酸、ピリジヌクレオチド、ピリドキサールリン酸、ピリドキサミンリン酸、フラビンモノヌクレオチド、葉酸補酵素等のビタミン及び補酵素類が挙げられる。これらの中で分子内に親水基を豊富に持つ化合物が均一に混合しやすいので好ましい。すなわち、ソルビトール、ペンタエリスリトール、イズロン酸、ガラクトアル酸、 α -ガラクトツロ

ン酸、グルカル酸、 β -グルクロン酸、グルコン酸、グルロン酸、2-デオキシグルコン酸、マンヌロン酸-6, 3-ラクトン、 α -ガラクトサミン塩酸塩、 α -マンノサミン塩酸塩、ムラミン酸、アルギン酸、コンドロイチン-4-硫酸塩、コンドロイチン-6-硫酸塩、ヒアルロン酸、ペクナン酸、キトサン、キトサン-コハク酸変性物、カチオン化デンプン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カチオン化セルロースが好ましく、ソルビトール、ペンタエリスリトール、グルコン酸、 α -ガラクトサミン塩酸塩、コンドロイチン-4-硫酸塩、コンドロイチン-6-硫酸塩、アルギン酸、ヒアルロン酸、キトサン、キトサン-コハク酸変性物、カチオン化デンプン、カルボキシメチルセルロース、カチオン化セルロースが特に好ましい。本発明に使用される可塑剤は必要により、2種以上の他の可塑剤と混合して用いても良い。これらの可塑剤の使用量は特に限定されないが、組成物に対して、0.1~70重量%が好ましく、0.1~30重量%がより好ましい。

【0029】(4) 薄片状の架橋ポリアミノ酸重合体の製造方法

薄片状の架橋ポリアミノ酸重合体の製造方法は特に限定されない。その製造法の例としては、(4-1) 水又は極性有機溶媒/水で膨潤した架橋ポリアミノ酸系吸水性樹脂のゲルを剪断後、キャストする方法、(4-2)

薄片状の架橋ポリコハク酸イミドを加水分解する方法、(4-3) 非架橋ポリアミノ酸と架橋剤をキャスト後、もしくはキャストしながら反応する方法がある。本発明の薄片は断片化により得られる、樹脂を不連続化するための断片化は、製造過程にて断片化する方法であっても、フィルム又はシート状の組成物を得てそれを粉碎して断片化する方法でも構わない。製造工程にて断片化する方法としては、特に限定されないが、例えば、乾燥工程時の樹脂の収縮、膨潤を利用し、樹脂にひび等を入れて、断片化する方法、急激な温度変化により膨潤、収縮させ、樹脂にひび等を入れて、断片化する方法、又は、物理的な力を加えて断片化する方法がある。製造工程後においても、上記の原理を利用して断片化することができる。得られた薄片は、その物性を損なわない範囲にて、さらに細断化又は粉碎することができる。得られた薄片の吸水性樹脂は、場合によっては整粒、分級、ふるい分け等を行ってもよい。また、得られた薄片状の吸水性樹脂は場合により表面架橋等の表面処理を行っても構わない。

【0030】(4-1) 水又は極性有機溶媒/水で膨潤した架橋ポリアミノ酸系吸水性樹脂のゲルを剪断後、キャストする方法

本発明の薄片状の吸水性樹脂の製造方法の一つとしては、水又は水と極性有機溶媒を用いて膨潤させた吸水性樹脂のゲルを剪断し、その懸濁液をキャストし、乾燥する方法がある。もしくは、水又は水と極性有機溶媒とと

もに吸水性樹脂を湿式粉碎しながら剪断し、その懸濁液をキャストし、乾燥する方法がある。使用する溶媒は水又は水と極性有機溶媒の混合液である。水混和性有機溶媒は、特に限定されないが、水と混和性のものが好ましい。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール等のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N、N'-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等がある。特に乾燥が容易であり、かつ乾燥後に組成物内に溶剤が残留しない点でメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールが好ましい。有機溶剤と水の使用量及び比は特に限定されないが、有機溶媒の割合として、0.1~90重量%が好ましく、10~60重量%が特に好ましい。水単独では吸水性樹脂が膨潤するので、懸濁液の粘度が著しく高くなり、キャストが困難になりやすい。そのため高濃度で使用することは困難であり、低濃度でしか使用できない。水単独で使用する場合は、膜厚が薄い樹脂の製造法に向く。水と水混和性有機溶媒を使用する場合は、有機溶剤と水の比を調整すると、吸水性樹脂の膨潤度を制御できるので、キャスト前の懸濁液の粘度と濃度を調整できる。この方法では、膜厚の薄いものから厚いものまで製造できる。本発明に使用される吸水性樹脂の吸水能の一つである吸水量は、目的とする使用用途によって変わってくる。その吸水量は特に限定されないが、蒸留水の場合にて、吸水性樹脂の単位重量に対して10~2000倍が好ましく、100~1000倍がより好ましい。使用する水の割合は、樹脂を含んだ組成物に対して、5~99.9重量%が好ましく、20~80重量%が特に好ましい。膜厚が薄い薄片状の吸水性樹脂の製造の場合は、比較的低濃度の吸水性樹脂懸濁液を用いて行った方がよく、有機溶剤/水の使用量は吸水性樹脂の重量倍が好ましく、特に1~500重量倍が好ましい。膜厚が比較的に厚い薄片状の吸水性樹脂の製造の場合は、高濃度の吸水性樹脂懸濁液を用いて行った方がよく、有機溶剤/水の使用量は吸水性樹脂の1~100重量倍が好ましく、特に1~50重量倍が好ましい。薄片状の吸水性樹脂の膜厚は、使用する用途によって変わってくる。膜厚が薄い場合は、吸水速度が速くなるが、同じ面積では重量が小さくなるために吸水量は低くなる。膜厚が厚い場合は、吸水速度が低下するが単位面積当たりの吸水量は高くなる。剪断は、通常、剪断機やホモジナイザーにより行なう。これらの機器は、ゲルを含む懸濁液を剪断できる様式のものであれ

ば特に制限されないが、例えば、攪拌翼が高速回転（例えば、500~20000ppm）する様式のもの、羽付き攪拌翼が高速回転（例えば、500~20000ppm）するものが好ましく使用される。より具体的には、刃付きのミキサー、パイプラインミキサー、ホモミックスラインミキサー、ディスインテグレーター、スパイクミル、ゴラトルポンプ等が挙げられる。キャストに使用される基材としては、特に限定されないが、一般的にはガラス板、プラスチック板、金属板、紙等が挙げられる。離型性を必要とする場合は、ガラス板、テフロン板、金属板等が好ましい。キャストした吸水性樹脂懸濁液の乾燥温度は特に限定されないが、20~150℃が好ましく、特に40~100℃が好ましい。ここで乾燥温度は、徐々に昇温する方法でも、急激に高い温度中にキャスト物をいれても構わない。ただし、徐々に昇温した場合は連続体に近いものが得られ、急激に乾燥した場合は、断片化が進む。また、高濃度にてキャストすると、連続体になりやすく、フィルム又はシート状の樹脂が得られる場合があるが、キャスト時又は乾燥時に必要な大きさに切断して用いられたい。

【0031】(4-2) 薄片状の架橋ポリコハク酸イミドを加水分解する方法

本発明に使用される薄片状の架橋ポリコハク酸イミドは以下の方法にて製造される。すなわち、ポリコハク酸イミドの溶液に架橋剤を加え、素早く均一にかき混ぜ、ガラス板等上にキャストし、溶媒を除去することにより得られる。もしくはポリコハク酸イミドのフィルムもしくはシートに架橋剤を反応させることにより得られる。得られた薄片状の架橋ポリコハク酸イミドを希アルカリ水中で加水分解して、イミド環を開環し、乾燥することにより薄片状の形状を有する吸水性樹脂が得られる。薄片状の架橋ポリコハク酸イミドの製造に使用される溶媒は、ポリコハク酸イミドを溶解できるものであればよく、例えばN、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N、N'-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等が挙げられる。この中でポリコハク酸イミドの溶解性が高く、乾燥により除去しやすいN、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドが特に好ましい。薄片状の架橋ポリコハク酸イミドの製造時のポリコハク酸イミドの濃度は、特に限定されないが、0.1~50重量%が好ましく、特に1~40重量%が好ましい。使用される架橋剤としては、イミド環と反応する多官能性化合物であれば特に限定されないが、ポリアミン、ポリチオール等がある。一般にヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジア

ミン、テトラデカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、1-アミノ-2, 2-ビス(アミノメチル)ブタン、テトラアミノメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の脂肪族ポリアミン、ノルボルネンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン等の脂環式ポリアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン等の芳香族ポリアミン、リジン、オルニチンに代表されるような塩基性アミノ酸もしくはそれらのエステル類、シスタミン等のモノアミノ化合物がジスルフィド結合により結合したものと及びその誘導体等のポリアミン、1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、ペンタエリスリチオール等の脂肪族ポリチオール、シクロヘキサンジチオール等の脂環式ポリチオール、キシリレンジチオール、ベンゼンジチオール、トルエンジチオール等の芳香族ポリチオール、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)ポリチオール等のエステル類が挙げられる。この中で好ましいのは、臭気が少なく、ポリコハク酸イミドのイミド環との反応性が高いヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、リジン、オルニチンが好ましい。使用する架橋剤の量は、架橋剤の官能数、分子量によって決まってくる。その使用量は特に限定されないが、ポリコハク酸イミドに対して0. 5~30モル%が好ましく、特に1~20モル%が好ましい。架橋剤を含むポリコハク酸イミド溶液をキャスト後の乾燥条件は特に限定されない。乾燥温度は、使用する溶剤によって変わってくるが、一般には、20~150℃が好ましく、40~100℃がより好ましい。ここで乾燥温度は、徐々に昇温する方法でも、急激に高い温度中にキャスト物をいれても構わない。ただし、徐々に昇温した場合は連続体に近いものが得られ、急激に乾燥した場合は、断片化が進む。本発明に使用される薄片状の架橋ポリコハク酸イミドの架橋方法としては、全体に均一な方法であっても、表面架橋であっても構わない。全体に均一な架橋を行う方法としては、架橋剤をポリコハク酸イミドの溶液に均一に混合し、キャスト、乾燥すればいい。表面架橋を行う場合は、まず、ポリコハク酸イミドの溶液を架橋剤を加えず、キャストし、乾燥するか、もしくは少量の架橋剤を加えてキャストして乾燥して薄片状の架橋ポリコハク酸イミドを得る。得られた薄片状物に、架橋剤を含む溶液を吹きかけるか、架橋剤を含む溶液に浸すことにより、表面架橋を行う。

【0032】加水分解の方法は特に限定されないが、例

えば、薄片状の架橋ポリコハク酸イミドをアルカリ水に浸して加水分解する。場合によっては、攪拌しながら行っても構わない。薄片状の架橋ポリコハク酸イミドの加水分解に使用される試薬は、特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のアルカリ金属酢酸塩、シュウ酸ナトリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム水等が挙げられる。この中で、安価な水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。また、場合によっては、加水分解反応以外の方法を用いてもよい。例えば、グリシノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、カチオン基等を含むアミン、チオール等を反応させる方法である。使用するアルカリ水の濃度は、0. 01~8重量%が好ましく、0. 1~5重量%がより好ましい。

【0033】加水分解反応の溶媒は、水もしくは水と極性有機溶媒が用いられる。水単独では、加水分解が進行するにつれて樹脂が膨潤するので、場合によっては極性有機溶媒を混合しゲルの膨潤度を制御する。使用する極性有機溶媒は特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール等のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等がある。特に乾燥が容易であり、かつ乾燥後に組成物内に溶剤が残留しない点でメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールが好ましい。加水分解時の反応温度は、溶液中のアルカリ濃度によって選択すればいい。すなわち、アルカリ濃度が高い場合は低温を選択し、アルカリ濃度が低い場合は温度をかけても構わない。ただし、高濃度、高温では、薄片そのものが分解されるので温和な条件が好ましい。好ましくは、5~100℃、より好ましくは、10~40℃が挙げられる。アルカリ開環の時間はアルカリ水の濃度によって変わるが、一般には30秒~100時間が好ましく、5分~10時間が特に好ましい。アルカリ開環後の薄片状物は、場合によっては、その酸もしくは酸の塩を別の種類の塩にて交換して用いることもできる。塩交換に使用される対イオンとしては、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等がある。具体的にはナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、テトラメチルアンモニウム、テトラエチ

ルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラペンチルアンモニウム、テトラヘキシルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、トリメチルプロピルアンモニウム、ブチルトリメチルアンモニウム、ペンチルトリメチルアンモニウム、ヘキシルトリメチルアンモニウム、シクロヘキシルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、トリエチルプロピルアンモニウム、トリエチルブチルアンモニウム、トリエチルペンチルアンモニウム、トリエチルヘキシルアンモニウム、シクロヘキシルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム等のアンモニウム塩、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリブタノールアミン、トリペンタノールアミン、トリヘキサノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、エチルメチルアミン、メチルプロピルアミン、ブチルメチルアミン、メチルペンチルアミン、メチルヘキシルアミン、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン等のアミン塩等がある。この中で対イオンの分子量が大きくなると相対的に単位あたりの分子量が大きくなるため単位重量当たりの吸水量が小さくなるので、対イオンの分子量は小さい方がいい。また用途によって、人の肌等に触れる場合があるので、生物の皮膚や粘膜に対して炎症性が低い方が良く、無機の塩もしくはアンモニウム塩が好ましい。その中でも特にナトリウム、カリウム、トリエタノールアミンが好ましい。アルカリ開環後の薄片状物は、場合によってはその酸を中和して用いることもできる。中和度は 50 ~ 100 % が好ましく、特に 70 ~ 100 % が好ましい。その方法は特に限定されないが、例えば、アルカリ開環後のフィルムもしくはシートを、pH を調整した溶液中に必要時間浸せばいい。その時間は、特に限定されないが、一般には 30 秒 ~ 100 時間が好ましく、5 分 ~ 10 時間が特に好ましい。アルカリ開環後の薄片状物の乾燥方法は特に限定されないが、常圧にても減圧下にても行うことができる。乾燥の温度は、特に限定されないが、一般には 20 ~ 150 °C が好ましく、特に 40 ~ 100 °C が好ましい。

【0034】(4-3) 非架橋ポリアミノ酸と架橋剤をキャスト後、もしくはキャストしながら反応する方法本発明の薄片状の架橋ポリアミノ酸は、カルボン酸等の酸性基を含むポリアミノ酸の溶液に架橋剤を加え、均一にかき混ぜ、ガラス板等上にキャストし、溶媒を除去しながら、反応させ、中和することにより得られる。もし

くはポリアスバラギン酸のフィルムもしくはシートに架橋剤を反応させ、中和することにより得られる。使用される架橋剤としては、酸性ポリアミノ酸に含まれるカルボキシル基、又はそれ以外の官能基と反応するものであれば、特に限定されない。例えば、ポリオール、ポリチオール、ポリアミン、ポリエポキシ化合物、ポリイソシアナート、ポリアジリジン化合物、多価金属等が挙げられる。架橋剤の例を挙げると、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、ヘキサジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ウンデカンジオール、ドデカンジオール、ヘキサデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ペンタプロピレングリコール、ヘキサプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、EO変性グリセリン、CL変性グリセリン、トリメチロールエタン、トリエチロールエタン、トリブチロールエタン、トリヘキサノールエタン、トリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、トリプロパノールプロパン、トリブチロールプロパン、トリヘキサノールプロパン、EO変性トリメチロールプロパン、CL変性トリメチロールプロパン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジペンタエリスリトール、EO変性ペンタエリスリトール、CL変性ペンタエリスリトール、ソルビトール、EO変性ソルビトール、キシリレンジオール、ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼン、ビス(ヒドロキシプロピル)ベンゼン、ビス(ヒドロキシブチル)ベンゼン、トリス(ヒドロキシメチル)ベンゼン、トリス(ヒドロキシエチル)ベンゼン、シクロヘキサジオール、ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン等のポリオール類、カテコール、ハイドロキノン、レゾルシノール、ピロガロール、ジヒドロキシフラン、ジヒドロキシピリジン等のフェノール類、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、ブチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、ビス(2-アミノエチル)エーテル、ビス(3-アミノプロピル)エーテル、ビス(4-アミノブチル)エーテル、ビス(5-アミノペンチル)エーテル、ビス(6-アミノヘキシル)エーテル、ビス(12-アミノドデシル)エーテル、1, 2-ビス(2'-アミノエト

キシ) エタン、1, 2-ビス (3'-アミノプロポキシ) エタン、1, 2-ビス (4'-アミノブトキシ) エタン、1, 3-ビス (2'-アミノエトキシ) プロパン、1, 3-ビス (3'-アミノプロポキシ) プロパン、ビス (アミノエチルオキシエチル) エーテル、ビス (アミノプロピルオキシプロピル) エーテル、ビス (アミノブチルオキシブチル) エーテル、キシリレンジアミン、ビス (アミノエチル) ベンゼン、ビス (アミノプロピル) ベンゼン、ビス (アミノブチル) ベンゼン、トリス (アミノメチル) ベンゼン、トリス (アミノエチル) ベンゼン、シクロヘキサレンジアミン、ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、イソホロンジアミン、ビス-2, 2-(4'-アミノシクロヘキシル) プロパン、ノルボルネンジアミン、ジエチレントリアミントリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンポリアミン、リジン、オルニチン、シスチン、システアミン、リジンのジケトピペラジン、オルニチンのジケトピペラジン等のポリアミン類、トリレンジアミン、フェニレンジアミン、アミノベンジルアミン、ビス-2, 2-(4'-アミノフェニル) プロパン等の芳香族ポリアミン類、エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ペンタエチレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、EO変性トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、CL変性トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジトリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、ジトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、EO変性ジトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、CL変性ジトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、EO変性ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、CL変性ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールジグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、EO変性ジペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、CL変性ジペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、N, N-ジグリシジルアニリン、N, N-ジグリシジルトルイジン、ビス-2, 2-(4'-グリシジルオキシシクロヘキシル) プロパン、フタル酸ジグリシジルエ

ーテル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエーテル、ジグリシジル-p-オキシ安息香酸、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジオキド、アリサイクリック・ジエポキシ・アセタール、アリサイクリック・ジエポキシ・アジベート、アリサイクリック・ジエポキシ・カルボキシレート等のポリエポキシ化合物、エチレンジイソシアナート、プロピレンジイソシアナート、1, 3-ジイソシアナトプロパン、ブチレンジイソシアナート、ペンタメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、ヘプタメチレンジイソシアナート、オクタメチレンジイソシアナート、ノナメチレンジイソシアナート、デカメチレンジイソシアナート、ウンデカメチレンジイソシアナート、ドデカメチレンジイソシアナート、ヘキサデカメチレンジイソシアナート、ビス (2-イソシアナトエチル) エーテル、ビス (3-イソシアナトプロピル) エーテル、ビス (4-イソシアナトブチル) エーテル、ビス (5-イソシアナトペンチル) エーテル、ビス (6-イソシアナトヘキシル) エーテル、ビス (12-イソシアナトドデシル) エーテル、1, 2-ビス (2'-イソシアナトエトキシ) エタン、1, 2-ビス (3'-イソシアナトプロポキシ) エタン、1, 2-ビス (4'-イソシアナトブトキシ) エタン、1, 3-ビス (2'-イソシアナトエトキシ) プロパン、1, 3-ビス (3'-イソシアナトプロポキシ) プロパン、ビス (イソシアナトエチルオキシエチル) エーテル、ビス (イソシアナトプロピルオキシプロピル) エーテル、ビス (イソシアナトブチルオキシブチル) エーテル、キシリレンジイソシアナート、ビス (イソシアナトエチル) ベンゼン、ビス (イソシアナトプロピル) ベンゼン、ビス (イソシアナトブチル) ベンゼン、トリス (イソシアナトメチル) ベンゼン、トリス (イソシアナトエチル) ベンゼン、シクロヘキサレンジイソシアナート、ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、イソホロンジイソシアナート、ノルボルネンジイソシアナート、ビス-2, 2-(4'-イソシアナトシクロヘキシル) プロパン等のポリイソシアナート類、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、ジルコニウム、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、カドニウム、錫、タングステン、白金、金、水銀、サマリウム、ユーロピウム等の多価金属イオン等が挙げられる。また架橋剤を使用しないで紫外線、放射線等を用いた自己架橋であっても構わない。この中で、反応性を考慮すると、ポリエポキシ化合物が好ましい。また、生分解性または分解後の安全性を考慮すると、グリセリン誘導体、エチレングリコール誘導体、ポリエチレング

リコール誘導体、ソルビトール誘導体、リジン、オルニチン、システアミン、シスチンが好ましい。本発明に使用される架橋ポリコハク酸イミドのフィルムもしくはシートの架橋方法としては、全体に均一な方法であっても、表面架橋であっても構わない。全体に均一な架橋方法としては、架橋剤をポリアスパラギン酸の水溶液に均一に混合すればよい。表面架橋の場合は、ポリコハク酸イミドの溶液を架橋剤なしで乾燥し、得られたフィルムもしくはシートに、架橋剤を含む溶液を吹きかけるか、架橋剤を含む溶液に浸せばよい。

【0035】

【実施例】以下実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。以下の実施例及び比較例において「部」とは「重量部」を意味する。吸水量の測定は、ティーバッグ法にて蒸留水を対象として行った。すなわち、ティーバッグに吸水性樹脂を入れ、過剰の蒸留水にティーバッグを1時間浸し、ティーバッグを引き上げ1分間水切りを行い、重量を測定した。吸水量は、1時間水に浸した、吸水性樹脂が入っていないティーバッグの重量をブランクとし、膨潤した樹脂が入ったティーバッグの重量から、膨潤前の樹脂の重量とブランクの重量を減じた値を、樹脂の重量で除した値を吸水量 (g/g 樹脂) とした。また、吸水速度の測定は、所定量の人工尿をゲル化させる時間を測定し、評価した。すなわち、吸水性樹脂 5 g が入ったビーカーに、150 g (30 倍量) の人工尿を流し込み、攪拌しない状態でゲル化させ、ゲルの流動性が全くなかった時間を測定した。なお、人工尿の組成は、尿素 1.94%、塩化ナトリウム 0.8%、塩化カルシウム 840 ppm、硫酸マグネシウム 2050 ppm の水溶液を用いた。

【0036】【実施例1】窒素気流下、重量平均分子量 9.6 万のポリコハク酸イミド 5 部を 30 部の DMF に溶解し、リジンメチルエステル・2 塩酸塩 1.8 部とトリエチルアミン 3.1 部を挿入し、室温で 5 時間攪拌後、攪拌を止め、30 時間反応した。反応物にメタノール 100 部を加え、室温で 2 時間攪拌し、再沈させた。沈殿物を吸引濾過にて集め、メタノール続いて水で洗浄した。得られた沈殿物を蒸留水 1000 部に懸濁し、8 重量%の水酸化ナトリウム水溶液を pH 10~11 の範囲に入るように滴下し、更に反応溶液の pH が下がらなくなるまで 8% 苛性ソーダの水溶液を加え続けた。pH が下がらなくなった後、希塩酸を加え反応液の pH を 7 になるまで加えた。得られた混合物を 3000 部のアセトンに排出し、乾燥、粉碎後、吸水性ポリマー 7.6 部が得られた。この吸水性樹脂 7 部をメタノール 50 部、蒸留水 50 部に懸濁させ、刃付きのミキサーを用いて 8000 rpm にて剪断し、懸濁液をテフロン製の板の上に 30 μ m の厚みでキャストし、100℃の乾燥器に入れ 6 時間乾燥すると薄片状の吸水性樹脂が得られた。この

樹脂の吸水量は 1 g の樹脂片に対して 290 倍と大きく、吸水速度は 1 分 45 秒と非常に速かった。

【0037】【実施例2】実施例1で得られた吸水性樹脂 7 部とソルビトール 0.7 部をメタノール 50 部、蒸留水 50 部に懸濁させ、実施例1と同様に処理し、薄片状の吸水性樹脂を得た。この樹脂の吸水量は 1 g の樹脂片に対して 260 倍と大きく、吸水速度は 1 分 31 秒と非常に速かった。

【0038】【実施例3】実施例2において、ソルビトールの代わりにキトサン微粒品を用いた以外は、実施例1と同様に処理し、薄片状の吸水性樹脂を得た。この樹脂の吸水量は 1 g の樹脂片に対して 250 倍と大きく、吸水速度は 1 分 33 秒と非常に速かった。

【0039】【実施例4】実施例1で得られた吸水性樹脂 1 部を蒸留水 100 部に懸濁させ、実施例1と同様に処理し、薄片状の吸水性樹脂を得た。この樹脂の吸水量は 1 g の樹脂片に対して 300 倍と大きく、吸水速度は 1 分 39 秒と非常に速かった。

【0040】【実施例5】実施例1で得られた薄片状組成物 2 部をでんぶん糊を塗布した 3 cm \times 3 cm のポリ乳酸の不織布にはさみ、60℃で 2 時間乾燥させ、シートを得た。この複合体に人工尿 60 部を加え、吸水速度を測定したところ、1 分 46 秒と速かった。

【0041】【実施例6】重量平均分子量 6.8 万のポリコハク酸イミド 25 部を DMF 75 部に溶解し、ヘキサメチレンジアミン 1.5 部を蒸留水 3 部に溶解した水溶液を加え、5 分間、激しく攪拌し、得られたスラリーをガラス板上にキャストし、窒素気流下、120℃にて 10 時間乾燥した。得られた薄片状の吸水性樹脂 10 部を蒸留水 50 部とメタノール 50 部に入れ、緩やかに攪拌しつつ、8%の苛性ソーダ水溶液 51.5 部を pH を 11 以下にして加えた。さらに 10 時間反応後、得られたゲルを蒸留水 100 部で洗浄し、60℃にて 10 時間乾燥し、さらに荒く粉碎すると、薄片状の吸水性樹脂 11.5 部が得られた。この樹脂の吸水量は 1 g の樹脂片に対して 250 倍と大きく、吸水速度は 1 分 22 秒と非常に速かった。

【0042】【実施例7】重量平均分子量の 10.4 万のポリアスパラギン酸 25 部とエチレングリコール・ジグリシジルエーテル 1.9 部を蒸留水 100 部に溶解し、ガラス板上にキャストし、120℃で 5 時間乾燥し、さらに 200℃にて 30 分反応させた。得られた薄片状の樹脂に 2%の苛性ソーダ水溶液を加え、pH 7 に調整した。得られたゲルを蒸留水 100 部で洗浄し、60℃にて 10 時間乾燥して、薄片状の吸水性樹脂 7.8 が得られた。この樹脂の吸水量を測定したところ、1 g の樹脂片に対して 190 g と大きく、吸水速度は 1 分 52 秒と速かった。

【0043】【比較例1】実施例1で得られた吸水性樹脂の吸水量と吸水速度を測定した。この樹脂の吸水量は

21

1 g の樹脂片に対して 470 g と大きかったが、吸水速度は 5 分 45 秒と遅かった。

【0044】【比較例 2】架橋ポリアクリル酸系樹脂の吸水量と吸水速度を測定した。この樹脂の吸水量は 1 g の樹脂片に対して 570 g と大きく、吸水速度は 2 分 5 秒と比較的速かったが、生分解性は皆無であった。

【0045】【比較例 3】生分解性のある架橋カルボキシメチルセルロース系樹脂の吸水量と吸水速度を測定した。この樹脂の吸水量は 1 g の樹脂片に対して 170 g

22

と小さく、吸水速度は 2 時間 30 分と非常に遅かった。

【0046】

【発明の効果】本発明により、紙オムツ用、農・園芸用等に使用される吸水体として、生分解性を有し、優れた吸水能、特に吸水速度が速い、高吸水性の吸水性樹脂が得られるようになった。本発明により、生分解性を有し、優れた吸水能、特に優れた吸水速度を示す、吸水性樹脂及びそれらからなる複合体を提供することができる。